

Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях

А.Л.Бучаченко

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156

Спин-селективные химические реакции неизбежно являются также магнито-чувствительными. Восприимчивость химических реакций к магнитным взаимодействиям является источником двух поколений магнитных эффектов. Первое поколение включает магнитно-полевой эффект, магнитно-изотопный эффект и химическую поляризацию ядер; все они индуцируются внешними или внутренними статическими магнитными полями. Эффекты второго поколения стимулированы внешними электромагнитными полями, воздействующими на химически реагирующие спиновые системы.

Библиография — 31 ссылка.

Оглавление

I. Два сценария химической реакции	1139
II. Спиновая динамика радикальной пары	1140
III. Магнитные эффекты первого поколения	1140
IV. Принципы химического приема электромагнитных волн	1142
V. Детектирование магнитного резонанса по выходу продуктов реакции	1143
VI. Радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект	1146
VII. Микроволновая стимулированная поляризация ядер	1146
VIII. Заключение	1148

I. Два сценария химической реакции

Любой химический процесс — его осуществимость и результат — традиционно оценивается в соответствии с его энергетическим сценарием: сколько энергии он требует, как накачать эту энергию и «активировать» реагирующие частицы, насколько эффективно эта энергия используется в химической системе. Однако есть еще одно физическое свойство, которое имеет существенное значение для химии — угловой момент (спин) электронов и ядер реагентов. Фундаментальный принцип, который управляет химическими реакциями, состоит в том, что и спины, и их проекции остаются неизменными в элементарных химических событиях. Сохранение полного спина приводит к важному следствию: химические реакции спин-селективны. Они разрешены только для таких спиновых состояний продуктов, полный спин которых идентичен спину реагентов, и строго запрещены, если для их осуществления требуется изменение спина. Например, преобразование радикальной пары в молекулу (через рекомбинацию или диспропорционирование) разрешено только из синглетного состояния пары и запрещено из триплетного. Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ имеет место при дублетном состоянии пары реагентов ($\text{H}\cdots\text{O}_2$), так как полный спин пары в этом состоянии идентичен спину продукта реакции, однако она запрещена в квартетном спиновом состоянии пары. Среди девяти возможных спиновых состояний пары триплетных карбенов $\text{Ph}_2\text{C}\cdot$, каж-

дый из которых имеет спин $S = 1$, только одно отвечает разрешенной по спину реакции, в результате которой образуется продукт рекомбинации тетраметилэтилена. Спин других восьми состояний ($S = 1$ и $S = 2$) отличен от спина продукта реакции ($S = 0$), поэтому эти состояния химически неакционноспособны.

Спиновая селективность химических реакций подразумевает, что химически идентичные, но различающиеся спином интермедиаты — предшественники продукта реакции — обладают различной, зависящей от спина химической реакционной способностью. Единственные взаимодействия, способные изменить спин предреакционных интермедиатов и преобразовать неакционные, запрещенные по спину состояния в реакционные, разрешенные по спину, — это магнитные взаимодействия. Их вклад в общую энергию ничтожен, однако они контролируют поведение спина в химических частицах, модифицируют их химическую реакционную способность и определяют новый, магнитный сценарий химических реакций.^{1–4}

Спиновая селективность, а следовательно, магнитная чувствительность химических реакций, — источник двух поколений магнитных эффектов. Они показаны на рис. 1 для частного, но широко распространенного случая радикальной пары (РП). Неракционные триплетные РП могут быть преобразованы в реакционные синглетные пары либо за счет магнитных взаимодействий, присущих самой реакции, либо под воздействием внешних радиочастотных или микроволновых электромагнитных полей. Триплет-синглетная спиновая конверсия, индуцированная собственными «нативными» магнитными взаимодействиями, приводит к магнитным эффектам первого поколения, или «собственным» магнитным эффектам, тогда как аналогичная конверсия, стимулированная внешними РЧ или СВЧ магнитными полями, приводит к магнитным эффектам второго поколения. Эффекты первого поколения включают магнитно-поле-

А.Л.Бучаченко. Академик Российской академии наук. Область научных интересов: магнитные эффекты в химических реакциях, спиновая химия, радиоспектроскопия, молекулярные ферромагнетики.

Дата поступления 8 сентября 1993 г.

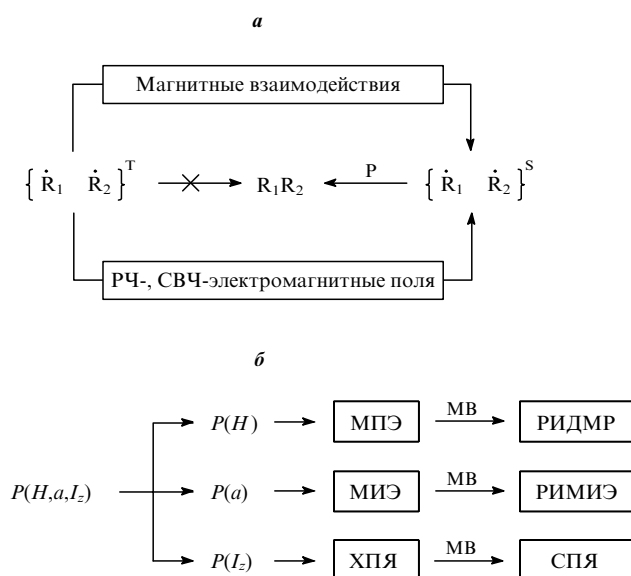


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая трансформацию неактивной триплетной радикальной пары в химически активную синглетную под влиянием магнитных взаимодействий и электромагнитных полей — радиочастотных или сверхвысоочастотных (а); связь магнитных эффектов первого и второго поколений (б)

вой (МПЭ), магнитно-изотопный (МИЭ) эффекты и химическую поляризацию ядер (ХПЯ) — три эффекта, возникающие из зависимости вероятности реакции (P) в РП от магнитного поля (H), сверхтонкого (фермиевского) электрон-ядерного взаимодействия (определяемого константой a) и от ориентации ядерного спина I_z . К эффектам второго поколения относятся магнитный резонанс, детектируемый по выходу продукта реакции (РИДМР), радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект (РИМИЭ) и стимулированная поляризация ядер (СПЯ). Связь между этими двумя поколениями магнитных эффектов показана схематически на рис. 1, б (термин «поколение» употребляется здесь не в смысле «возраста» или исторической последовательности событий, а в смысле научной логики, причинно-следственной связи событий).

II. Спиновая динамика радикальной пары

Радикальная пара — динамический интермедиат, или своеобразный химический реактор, из которого партнеры могут выходить не реагируя, затем возвращаться и испытывать повторные встречи. Время между контактами партнеров, т.е. между повторными встречами, пара использует для собственной спиновой конверсии, которая управляется магнитными взаимодействиями в радикалах, приводя либо к триплет-синглетной трансформации пары (если ее стартовое спиновое состояние триплет), либо к синглет-триплетной конверсии (для пар со стартовым синглетным состоянием).

Чтобы преобразовать триплетную РП в молекулу, необходимо совпадение во времени по меньшей мере четырех событий. Во-первых, радикалы, покидающие пару в момент $t = 0$, должны вернуться и повторно встретиться в некоторый момент t . Этот процесс регенерации контактов партнеров РП описывается молекулярной динамикой. Во-вторых, за тот же самый промежуток времени t пара должна завершить триплет-синглетную конверсию. Этот процесс контролируется спиновой динамикой. В-третьих, во время диффузионных путешествий радикалы не должны претерпевать химических превращений (т.е. чтобы молекула образовалась из первичной пары, необходимо ее выживание к моменту времени t). Вероятность этого события определяется химической дина-

микой. В-четвертых, чтобы РП, готовая к реакции, могла рекомбинировать в молекулу, необходима благоприятная ориентация партнеров, которая обеспечивается вращательной динамикой радикалов. Таким образом, рождение молекулы из РП является результатом коллективных усилий и координированной «хореографии» трех динамик — спиновой, молекулярной и химической.

Ключевым актом химического взаимодействия РП является спиновая конверсия, управляемая магнитными взаимодействиями, среди которых зеемановское и электронно-ядерное (фермиевское) сверхтонкое (СТВ) имеют первостепенное значение. Спиновая динамика модулируется молекулярной динамикой, которая случайно изменяет межрадикальное расстояние и, следовательно, потенциал обменного взаимодействия, который, в свою очередь, влияет на скорость спиновой конверсии и, в конечном счете, на спиновую динамику РП. Химическая реакция партнеров РП приводит к ее исчезновению, поэтому спиновая динамика ограничена во времени химической динамикой.

Расширенная спиновая динамика РП включает все три, рассматриваемые совместно, динамики. Скорость триплет-синглетной конверсии прямо связана с матричными элементами Q спинового гамильтониана РП, вычисленными со спиновыми волновыми функциями триплетного (Т) и синглетного (S) состояний. Для многоядерной РП эти величины имеют вид

$$Q_{ab}(T_0 - S) = \frac{1}{2} \left[\Delta g \beta H + \sum_i a_i m_i^a - \sum_j a_j m_j^b \right], \quad (1)$$

$$Q_{ab}(T_+ - S) = - \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} a_i [I_i(I_i + 1) - m_i(m_i - 1)], \quad (2)$$

$$Q_{ab}(T_- - S) = \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} a_i [I_i(I_i + 1) - m_i(m_i + 1)], \quad (3)$$

где первая определяет вклад $T_0 - S$ -перехода в общую скорость $T - S$ -конверсии, две другие дают вклады $T_+ - S$ - и $T_- - S$ -переходов; T_0 и $T_{\pm}$ являются подсостояниями триплетного спинового состояния и отличаются спиновыми проекциями электрона: 0 для T_0 и ± 1 для $T_{\pm}$ соответственно. Член $\Delta g \beta H$ представляет разность зеемановских энергий радикалов-партнеров, где Δg — разность их g -факторов, β — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля, a_i и a_j — константы СТВ i -го и j -го сорта ядер со спинами I_i и I_j , m_i^a — квантовые числа проекций ядерного спина I_i для первого радикала, m_j^b — то же для его партнера.

Из уравнений (1)–(3) следует, что скорость триплет-синглетной конверсии и, следовательно, вероятность химической реакции в РП зависит, во-первых, от напряженности магнитного поля H (через разность зеемановских электронных энергий $\Delta g \beta H$); во-вторых, от ядерных магнитных моментов (через константу СТВ a , поскольку $a = (8\pi/3) \mu_e \mu_n |\psi(0)|^2$, где μ_e и μ_n — магнитные моменты электрона и ядер, $|\psi(0)|^2$ — электронная спиновая плотность в точке ядра); в-третьих, от ориентации ядерного спина I_z (через квантовые числа m_i^a и m_j^b).

Вероятность реакции в РП может быть представлена в компактной форме как $P(H, a, I_z)$. Это компактное выражение включает три главных магнитных эффекта первого поколения (см. рис. 1, б).

III. Магнитные эффекты первого поколения

1. Магнитно-полевой эффект

Современная теория магнитно-полевого эффекта (МПЭ) основана на расширенной спиновой динамике и рассматривает два главных источника МПЭ.

1. В нулевом и очень слабых магнитных полях S- и T-спиновые состояния почти вырождены и в спиновую конверсию включены все четыре состояния (S, T₀, T₊, T₋). В высоких полях вырождение триплетных подсостояний снимается, T₊- и T₋-уровни удалены от S-уровня зеемановским взаимодействием и исключены из спиновой конверсии, поэтому скорость триплет-синглетной трансформации РП уменьшается приблизительно до одной трети скорости в нулевом поле.

Если стартовое спиновое состояние пары синглетное, магнитное поле разрушает S–T_±-каналы и частично запирает пару, увеличивая ее шанс реагировать. Напротив, если стартовое состояние пары триплетное, магнитное поле отключает T–S-конверсию и предотвращает частично (опять приблизительно на 2/3) внутривидовые химические реакции.

Спиновая T_±–S-конверсия индуцируется СТВ, которое обычно покрывает интервал 1–150 Гс, следовательно, даже такие слабые магнитные поля достаточны, чтобы развязать электрон-ядерные спиновые подсистемы и произвести вполне заметные (и даже многократные) изменения в скоростях реакций.

2. Скорость спиновой конверсии по T₀–S-каналу пропорциональна Q_{ab} [см. уравнение (1)]. Как и в предыдущем случае, знак МПЭ является функцией стартового спинового состояния: магнитное поле усиливает перекачку реакционных синглетных пар в неактивные триплетные, но производит обратный эффект для триплетных пар. В результате магнитное поле тормозит реакции, стартовые из синглетных пар и их предшественников, но ускоряет реакции, стартовые из триплетных пар.

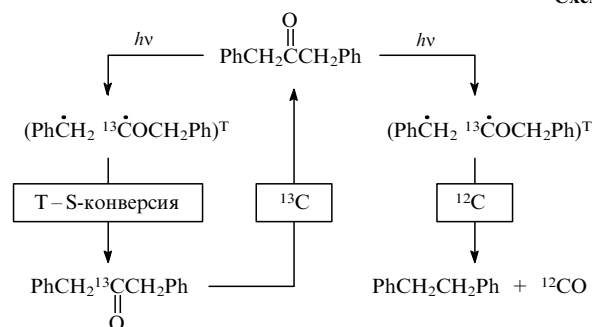
Эти два источника МПЭ легко различаются, так как они обнаруживают различное поведение в зависимости от магнитного поля: магнитно-полевая зависимость величины МПЭ, обусловленная T_±–S-каналами спиновой конверсии, достигает насыщения при H ≳ a, тогда как величина МПЭ, индуцированного T₀–S-конверсией, зависит от магнитного поля монотонно. Для РП с короткоживущими радикалами (время жизни τ ≪ |Q_{ab}|⁻¹) величина эффекта пропорциональна (ΔgβH)², а для долгоживущих РП (τ ≫ |Q_{ab}|⁻¹) — (ΔgβH)^{1/2} (см.⁵). Более того, очевидно, что знаки МПЭ, возникающего из этих двух источников, противоположны; это обеспечивает важный критерий, тест для идентификации спиновых состояний РП и их предшественников по знаку МПЭ.

2. Магнитный изотопный эффект

Взаимодействие между химическими частицами — носителями спина (в частности, между радикалами) — будучи селективным по электронному спину, неизбежно является селективным и по ядерному спину. Так, обе спиновые подсистемы (электронная и ядерная) взаимодействуют через фермиевское СТВ. Ядерная спиновая система воздействует на магнитное поведение электронной спиновой системы и, в конечном счете, на химическую реакционную способность. Ядерно-спиновая селективность химических реакций приводит к различию в скоростях реакций радикалов, содержащих магнитные и немагнитные ядра. Это явление автором было предложено называть магнитным изотопным эффектом (МИЭ), в отличие от хорошо известного классического изотопного эффекта, который является следствием ядерно-массовой селективности химических реакций.^{4,7}

Замечательным следствием МИЭ является химически индуцированное разделение магнитных и немагнитных изотопов. Изотопная селективность, индуцированная МИЭ, может быть проиллюстрирована фотолизом дибензилкетона (ДБК), который, как известно, происходит путем фрагментации возбужденной триплетной молекулы и генерации триплетной РП (схема 1), которая либо претерпевает

Схема 1



триплет-синглетную конверсию, управляемую СТВ, и рекомбинирует, регенерируя исходный кетон, либо диссоциирует на индивидуальные радикалы PhCH₂• и PhCH₂•CO; последний распадается на PhCH₂• и CO. Главными продуктами реакции являются дибензил (PhCH₂)₂ и монооксид углерода (см. схему 1).

Скорость триплет-синглетной конверсии магнитных РП (т.е. пар с магнитными ядрами ¹³C в бензоильном или бензильном радикалах) выше, чем скорость конверсии немагнитных пар (с немагнитными ядрами ¹²C). Следовательно, магнитные РП имеют преимущественную возможность рекомбинировать с восстановлением исходного кетона, тогда как запаздывание триплет-синглетной конверсии немагнитных пар заставляет их предпочтительно диссоциировать. В результате, магнитные ядра ¹³C накапливаются в молекулах кетона, а монооксид углерода и дибензил обогащаются немагнитным изотопом ¹²C. Итак, благодаря различию в скоростях триплет-синглетной спиновой конверсии радикальные пары сортируют ядра по их магнитным моментам.

Магнитный изотопный эффект — явление фундаментальной важности. Он создает основу нового химического принципа разделения изотопов и новый метод детектирования и идентификации парамагнитных интермедиатов в химических и биохимических процессах, предлагает новые идеи и подходы к проблеме геохимии, космохимии, молекулярной биологии.^{4,6,7}

3. Химическая поляризация ядер

Химическая поляризация ядер (ХПЯ) является результатом ядерно-спиновой селективности химической реакции. Как видно из уравнения (1), скорость T–S-спиновой конверсии является функцией ориентации ядерного спина и, следовательно, радикальные пары, которые отличаются ориентацией ядерных спинов, обнаруживают различную химическую реакционную способность. Таким образом, РП как химический реактор сортирует не только магнитные и немагнитные ядра (как это происходит в МИЭ), но также распределяет ядра с разной ориентацией спина в различные продукты реакции.

Это первый механизм ХПЯ, который работает в высоких магнитных полях, где преобладает T₀–S-канал спиновой конверсии. Он производит селекцию магнитных ядер по их ориентации согласно уравнению (1), поэтому величина ХПЯ прямо связана с Δg и величинами a_i и a_j.

Второй механизм ХПЯ действует в слабых полях H < a, где T_±–S-каналы также вовлекаются в спиновую эволюцию РП. Спиновые T_±–S-переходы сопровождаются реориентацией ядерных спинов, в отличие от T₀–S-перехода, который производит только селекцию ориентированных ядер без изменения их выравнивания.

Избыток ядерных спинов, ориентированных по полю (или против него), в молекулах продукта соответствует перенаселенности нижнего (или верхнего) зеемановского ядерного уровня (для ядер типа ¹H, ¹³C, ³¹P с положительным

магнитным моментом). Эта неравновесная населенность проявляет себя в спектрах ЯМР молекул как аномально сильное поглощение или эмиссия, причем последняя соответствует случаю инверсной населенности зеемановских уровней.

Химическая поляризация ядер — хорошо известное явление. Она широко используется как эффективный метод идентификации механизмов реакции, детектирования радикалов и радикальных интермедиатов. Это мощный инструмент установления спиновой мультиплетности радикальных пар и их молекулярных предшественников, она позволяет разделять радикальные и нерадикальные пути реакции, идентифицировать нестабильные промежуточные продукты и обратимые радикальные стадии, которые не удается обнаруживать другими методами. Из кинетики ХПЯ можно определять константы скорости реакций, включая быстрые реакции с константами $10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. Химическая поляризация ядер позволяет определять знаки констант СТВ, обнаруживать горячие, богатые энергией радикалы. Механизмы многочисленных типов химических реакций были исследованы с помощью ХПЯ, при этом получено много ценной информации, которая собрана в различных книгах и обзорах (см., например, монографии^{8,9}).

IV. Принципы химического приема электромагнитных волн

Следует подчеркнуть, что магнитные взаимодействия не влияют на саму химическую реакцию, т.е. они не воздействуют на движение химически реагирующей атомной системы по поверхности потенциальной энергии. Реально эти взаимодействия приводят к следующему: они переключают реакцию со спин-запрещенных каналов на спин-разрешенные, регулируя спиновое поведение реагентов и заменяя неактивные каналы реакционными (или наоборот, в зависимости от того, является ли стартовое спиновое состояние реагентов спин-разрешенным или спин-запрещенным для реакции).

Это касается как магнитных взаимодействий (зеемановское, фермиевское, дипольное, спин-орбитальное), присутствующих самой реакции, так и внешних электромагнитных полей и их воздействия на спин-содержащие предшественники реакции (в частности, радикальные пары).

Принципы химического приема электромагнитных волн продемонстрированы на примере РП. На рис. 2 показана схема зеемановских уровней РП. Пусть пара рождается в синглетном состоянии, которое сильно взаимодействует (например, за счет СТВ) с триплетным T_0 -подсостоянием,

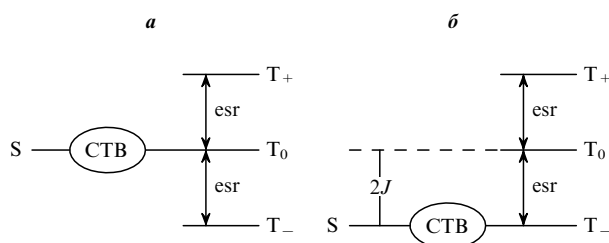


Рис. 2. Схема микроволновой накачки зеемановских уровней радикальной пары.

а — в отсутствие обменного взаимодействия ($J = 0$), стимулированные ЭМП $T_{\pm} - T_0$ -переходы заселяют или обедняют реакционноспособное смешанное (за счет сверхтонкого взаимодействия) ST_0 -состояние; б — при наличии обменного взаимодействия ($2J \approx g\beta H$), микроволновая накачка заселяет (или обедняет) реакционноспособное смешанное ST_0 -состояние. Стрелками указаны возможные ЭПР-переходы

так что населенность смешанного, готового реагировать ST_0 -состояния значительно выше, чем населенности T_+ - или T_- -подсостояний. Резонансные переходы между T_0 - и $T_{\pm}$ -уровнями, стимулированные электромагнитным полем (ЭМП), обедняют смешанное ST_0 -состояние и частично подавляют внутривидовые реакции, снижая выход продуктов реакции по синглетному каналу. Напротив, если стартовое состояние пары триплет, тогда реакция по синглетному каналу обедняет населенность смешанного ST_0 -уровня, однако $T_{\pm} - T_0$ -накачка, индуцированная ЭМП, дополнительно заселяет ST_0 -состояние и увеличивает выход продукта реакции. Таким образом, ЭМП реформирует спиновую систему, переключая реакцию между каналами с разной спиновой мультиплетностью и модифицируя химическую реакционную способность РП подобно тому, как это делают другие магнитные взаимодействия.

Обменное взаимодействие J , которое появляется при малых междолинейных расстояниях, расщепляет S - и T_0 -уровни, так что $T - S$ -смешивание происходит теперь в области пересечения уровней S и T_0 (рис. 2, б), где $g\beta H \approx 2J$. Однако в РП с удаленными партнерами обменное взаимодействие можно игнорировать. Обычно это стандартная ситуация, поскольку РП проводит подавляющую часть времени своей жизни в состоянии с удаленными партнерами.

Микроволновая накачка спиновых переходов изменяет скорость спиновой эволюции РП и, следовательно, ее химию, обеспечивая новый принцип резонансного, частотно-настроенного химического приема микроволн. Изменение выхода продуктов есть реальный химический отклик на воздействие ЭМП на реагирующую спиновую систему. Частотный спектр этого отклика эквивалентен спектру микроволнового поглощения РП и, следовательно, идентичен ее спектру ЭПР. Варьируя внешнее магнитное поле H_0 , можно детектировать спектр ЭПР реакционной пары путем мониторинга выхода любого продукта, имеющего отношение к реакции в РП. Франкевич,¹⁰ открывший это явление, предложил называть его РИДМР (от английского RYDMR, Reaction Yield Detected Magnetic Resonance).

Чтобы представить наглядно спиновый переход, индуцированный ЭМП, имеет смысл рассмотреть векторную картину спиновой динамики РП.² Для извлечения магнитной энергии из электромагнитной волны, требуется ее определенная поляризация, а именно, магнитный вектор $\vec{H}_1$ волны должен лежать в плоскости, перпендикулярной направлению внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0$ (рис. 3). Магнитный момент $\vec{M}_1$ носителя спина [положим, он имеет спин $S = (1/2)\hbar$ и, следовательно, $M_1 = (1/2)g_1\beta$] прецессирует с ларморовской частотой $\omega = \gamma H_0$ вокруг магнитного поля $\vec{H}_0$, направленного вдоль оси Z ; $\gamma = g_1\beta/\hbar$ есть гиромагнитное отношение. Вектор $\vec{H}_1$ электромагнитного поля направлен вдоль оси Y , его величина $2\vec{H}_1 = 2H_1 \cos \omega t$. Полное движение вектора $2\vec{H}_1$ можно разложить на два циркулярно поляризованных вектора $\vec{H}_1$, вращающихся с частотой ω в XY -плоскости в противоположных направлениях (рис. 3, а). Один из этих векторов ($\vec{H}_1$), вращающийся в фазе с ларморовской прецессией, оказывается неподвижным в новой системе координат X', Y', Z , выбранной так, что она вращается вместе с магнитным моментом $\vec{M}_1$.

В этой новой, вращающейся системе координат вектор $\vec{M}_1$ чувствует только магнитное поле $\vec{H}_1$ (которое теперь уже является постоянным) и вращается вокруг его направления с частотой $\omega_1 = \gamma H_1$. Это движение эквивалентно периодической переориентации вектора $\vec{M}_1$ относительно оси Z и, следовательно, относительно $\vec{H}_0$. То же самое делает магнитный момент $\vec{M}_2$ партнера, если ларморовская частота его прецессии равна ω . Эти переориентации, как легко видеть, соответствуют $T_{\pm} - T_0$ -спиновым переходам.

Теперь допустим, что магнитные моменты $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$ неэквивалентны из-за разности (Δg) их g -факторов или из-за константы СТВ (a_2). Тогда разности частот прецессии $\Delta\omega$

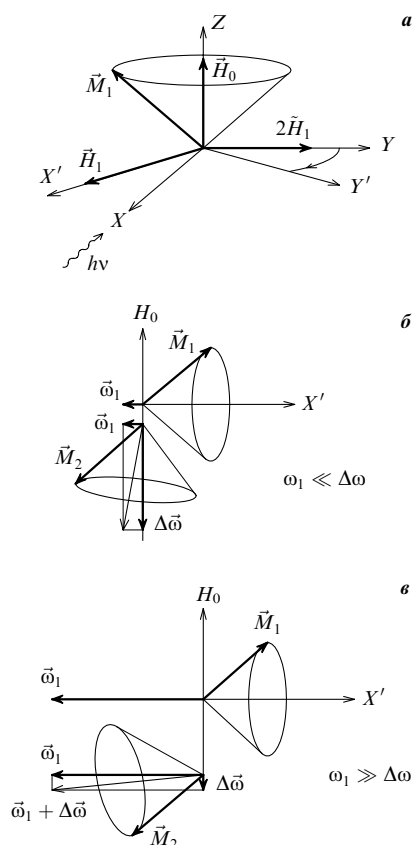


Рис. 3. Векторная картина спиновой динамики радикальной пары, развивающейся под действием микроволнового поля $\vec{H}_1$ (объяснение см. в тексте)

векторов $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$ равны $\Delta g\beta H_0/\hbar$ и $g_2\beta a_2/\hbar$ соответственно. В системе координат X', Y', Z , вращающейся с частотой ω , равной ларморовской частоте для M_1 , вектор $\vec{M}_1$ опять неподвижен. Однако вектор $\vec{M}_2$ теперь прецессирует относительно $\vec{M}_1$ с частотой $\Delta\omega$. Это движение эквивалентно спиновой эволюции $T_0 \rightleftharpoons S$ (рис. 3,б).

Включение ЭМП такой малой амплитуды (H_1), чтобы выполнялось условие $\omega_1 \ll \Delta\omega$, стимулирует $T_0 \rightleftharpoons T_{\pm}$ -переходы, которые проявляют себя в РИДМР. При более высоких значениях H_1 , когда $\omega_1 \geq \Delta\omega$, вектор $\vec{M}_1$ прецессирует по-прежнему вокруг $\vec{H}_1$ (или $\vec{\omega}_1$), однако вектор $\vec{M}_2$ теперь прецессирует вокруг общего вектора $(\vec{\omega}_1 + \Delta\vec{\omega})$ с частотой $(\omega_1^2 + \Delta\omega^2)^{1/2}$ (см. рис. 3,в). Это означает, что синглет-триплетная спиновая конверсия теперь происходит с новой разностной частотой

$$\Omega = (\omega_1^2 + \Delta\omega^2) - \omega_1 \approx \frac{\Delta\omega^2}{2\omega_1},$$

которая меньше, чем сама $\Delta\omega$. Это подразумевает, что при достаточно больших амплитудах ЭМП микроволновое облучение изменяет характер спинового поведения РП: вместо стимуляции $T-S$ -переходов оно начинает тормозить их. Спиновое состояние пары при высоких амплитудах ЭМП, когда $\omega_1 \gg \Delta\omega$ (рис. 3,в), выглядит так, как если бы спин пары был заперт (поэтому явление называется спин-локингом). Спин-локинг проявляет себя в искажениях и в фазовой инверсии спектров РИДМР.¹¹

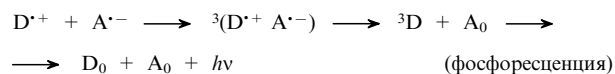
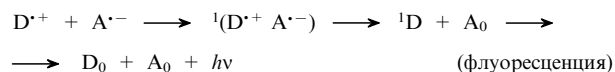
Скачок в частоте $S-T_0$ -смешивания от $\Delta\omega$ до $\Delta\omega^2/\omega_1$ способен повлиять на свойства смешанного ST_0 -состояния только при условии, что время жизни пары τ подчиняется соотношению $\tau < \omega_1/\Delta\omega^2$. Напротив, при $\tau \gg \omega_1/\Delta\omega^2$ вели-

чина ST_0 -смешивания, также как и химические свойства пары, не будут зависеть от ω_1 и, следовательно, от H_1 (спиновый скремблинг, или спиновое взбалтывание). Путем изменения H_1 в широких пределах и исследования зависимости спектров РИДМР от ω_1 (или H_1), можно определять и $\Delta\omega$, и время жизни τ радикальных пар.²

V. Детектирование магнитного резонанса по выходу продуктов реакции

Частотный спектр химического отклика на микроволновую накачку есть, по существу, спектр РИДМР, который может быть зарегистрирован путем мониторинга любого параметра исследуемой химической системы при условии, что этот параметр связан кинетически с реакцией в РП и с заселенностью спиновых подсостояний пары. Среди наиболее легко и точно измеряемых параметров, которые приспособлены к детектированию спектров РИДМР, нужно отметить интенсивность люминесценции, оптическое поглощение, электропроводность и концентрацию радикалов.

Электронно-возбужденные молекулы, способные излучать в синглетном и триплетном состояниях (флуоресцировать или фосфоресцировать соответственно) обычно являются продуктами рекомбинации ион-радикальных пар. Например, реакция между ион-радикалами $D^{\bullet+}$ и $A^{\bullet-}$ может проходить по синглетному или триплетному каналу:



Микроволновая накачка синглетных пар стимулирует их синглет-триплетную конверсию, приводя к уменьшению флуоресценции в пользу фосфоресценции. Напротив, накачка триплетных пар приводит к обратному эффекту. Однако интенсивность фосфоресценции, как правило, мала, поэтому она редко используется для детектирования спек-

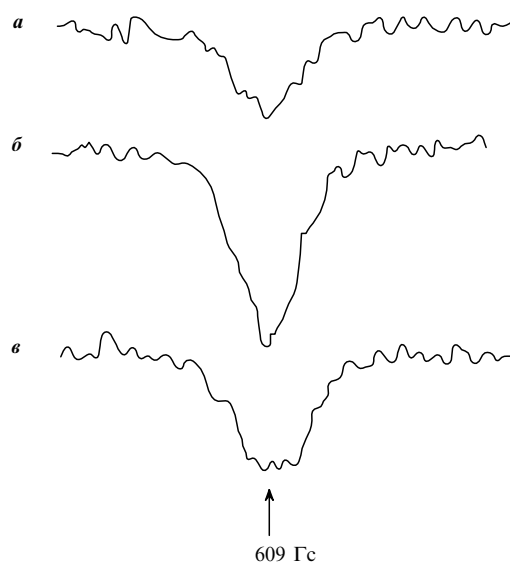
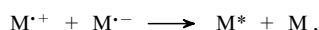
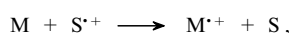


Рис. 4. Спектры РИДМР ион-радикальной пары (нафталин)⁺/(нафталин)⁻ при мощности микроволновой накачки 1.3 (а), 3.8 (б) и 7.6 Вт (в)¹²

ров РИДМР. Большая часть экспериментов по РИДМР основана на измерениях интенсивности флуоресценции. Главный вклад в развитие этой области спиновой химии внесли блестящие работы школ Франкевича и Молина.

На рис. 4 показан спектр РИДМР ион-радикальной пары ($M^{\bullet+} M^{\bullet-}$), генерированной позитронным облучением раствора нафталина в сквалане.¹² Ниже даны реакции, приводящие к образованию и рекомбинации пар ароматических ион-радикалов:



где S и M — молекулы растворителя и ароматического соединения, $M^{\bullet+}$, $M^{\bullet-}$, $S^{\bullet+}$ — их катион- и анион-радикалы, M^* — возбужденная ароматическая молекула, источник флуоресценции. Пары ($M^{\bullet+} M^{\bullet-}$) образуются, в основном, в онзагеровской сфере и в синглетном спиновом состоянии; продуктом их реакции по спин-разрешенному каналу является возбужденная молекула M^* в синглетном спиновом состоянии.

Чтобы микроволновая накачка могла существенно влиять на спиновую эволюцию пары, должны выполняться следующие два условия:

$$\tau_{S-T_0} \lesssim (\gamma H_1)^{-1} \quad \text{и} \quad \tau_{TP} \approx (\gamma H_1)^{-1},$$

где τ_{S-T_0} и τ_{TP} — характеристическое время $S-T_0$ -спиновой эволюции и время жизни ион-радикальной пары соответственно; H_1 — амплитуда микроволнового поля; $(\gamma H_1)^{-1}$ — характеристическое время $T_0-T_{\pm}$ -переходов, стимулированных микроволновым полем. Первое соотношение обуславливает быстрый $S-T_0$ -переход и эффективную химическую утечку ион-радикальных пар по синглетному каналу, второе гарантирует, что пара успеет испытать $T_0-T_{\pm}$ -переход, стимулированный микроволновым полем, до того момента, когда она погибнет.

Как видно из рис. 4, сигналы РИДМР являются одиночными линиями с полушириной 14 Гс, которая возникает, очевидно, из неразрешенной сверхтонкой структуры положительного и отрицательного ион-радикалов нафталина, поскольку общее СТВ-расщепление сравнимо с шириной линии. Центр спектра РИДМР лежит при 609 Гс, что соответствует g -фактору ароматических ион-радикалов при рабочей частоте 1704.6 МГц.

Оптически детектированный спектр РИДМР с разрешенным СТВ-расщеплением показан на рис. 5. Он принадлежит ион-радикальной паре ($M^{\bullet+} M^{\bullet-}$), где M — бифенил, генерированный в условиях, аналогичных условиям генерации ион-радикальной пары нафталина.¹³

Помимо радикал-радикального взаимодействия с помощью техники РИДМР могут быть исследованы процессы в триплет-триплетных и триплет-дублетных парах в жидкостях и молекулярных твердых телах, динамика и механизм аннигиляции триплетных экситонов, а также тушение триплетных молекул радикалами и другими спиновыми носителями.

Принцип метода РИДМР сохраняется: микроволновая накачка изменяет заселенности зеemanовских спиновых уровней в $T-T$ - и $T-D$ -парах (аналогично тому, как это имеет место в $D-D$ -парах), и на это воздействие отвечает интенсивность быстрой или замедленной флуоресценции.¹⁴

Для примера на рис. 6 изображена схема спиновых уровней и стимулированных микроволновых переходов между уровнями в паре триплетных экситонов. В сильном магнитном поле H два из девяти спиновых состояний пары, а именно SQ_1 и SQ_2 , включают синглетные компоненты с амплитудами, равными соответственно 1/3 и 2/3. Синглетные компо-

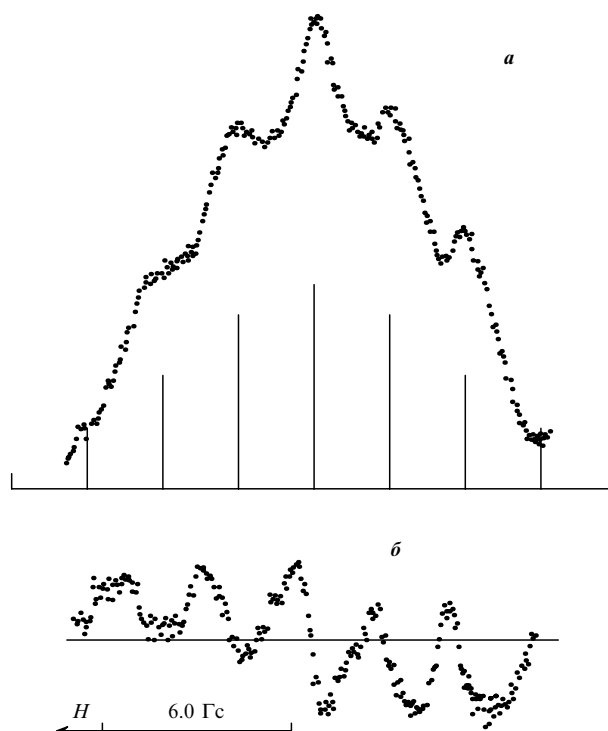


Рис. 5. Спектр РИДМР ион-радикальной пары (бифенил)⁺/(бифенил)⁻ (а) и его первая производная (б)¹³

ненты этих состояний смешаны с компонентами квинтетного состояния, а другие состояния двух-триплетной пары ($Q_{\pm 1}$ и $Q_{\pm 2}$) являются чистыми триплетами и квинтетами. При воздействии резонансного микроволнового поля разрешены переходы, которые включают изменения квантового магнитного числа m на величину $\Delta m = \pm 1$ при сохранении полного спина S ($\Delta S = 0$). Эти переходы, отмеченные на рис. 6 стрелками, индуцируют дополнительное заселение SQ_1 - и SQ_2 -состояний, которые генерируют продукт аннигиляции — возбужденную молекулу, источник флуоресценции.

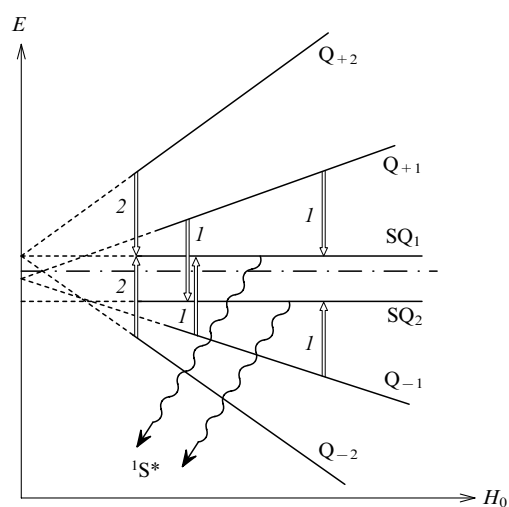


Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней пары триплетных молекул: Q — уровни чистых квинтетных состояний, SQ_1 и SQ_2 — уровни смешанных квинтет-синглетных состояний. Триплетные уровни не участвуют в спиновых переходах и не показаны на схеме. Стрелками показаны переходы, индуцирующие заселение смешанных SQ -состояний и образование источника флуоресценции — молекул $^1S^*$

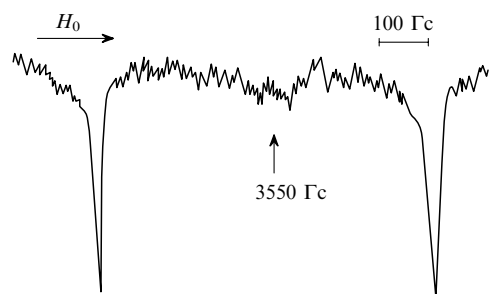


Рис. 7. Спектр РИДМР пары триплетных экситонов в монокристалле тетрацена, детектируемый по быстрой флуоресценции¹⁵

Спектр пары триплетных экситонов, стимулированный микроволновой накачкой и детектируемый по быстрой флуоресценции молекулы тетрацена в монокристалле, показан на рис. 7 (см.¹⁵) для одной из ориентаций монокристалла этого соединения относительно магнитного поля.

Спектры РИДМР наблюдались и при исследовании экситонов и комплексов с переносом заряда в жидкостях и твердых телах, F-центров в щелочно-галогенидных кристаллах, электрон-дырочных пар в аморфных полупроводниках, реакционных центров в фотосинтетических системах и т.д. Пионером этих исследований неизменно был Франкевич, результаты их обобщены в работах^{2,5}.

Попытаемся оценить чувствительность техники РИДМР. Относительное изменение в выходе продуктов реакции ($\Delta\gamma$) в парах, обусловленное резонансными микроволновыми переходами, определяется произведением вероятности перехода P под действием микроволнового магнитного поля и времени жизни пары τ .

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \alpha P \tau. \quad (4)$$

Для радикала как частицы со спином 1/2

$$P = \frac{1}{2} \left(\frac{g\beta}{\hbar} \right)^2 \frac{H_1^2 \tau}{1 + (g\beta/\hbar)(H_0 - H_{\text{res}})}. \quad (5)$$

Коэффициент $\alpha \leq 1$ определяет относительное изменение в выходе γ при полном изменении мультиплетности пары под влиянием микроволнового поля. При резонансе ($H_0 = H_{\text{res}}$)

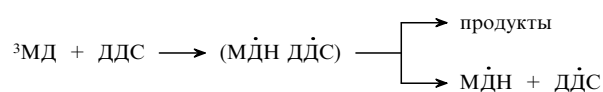
$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \alpha \omega_1^2 \tau^2, \quad (6)$$

где $\omega_1 = (g\beta H_1/\hbar)$. Легко найти, что для пар с временем жизни 5 нс величина $\Delta\gamma/\gamma$ порядка 1% достигается при $H_1 = 1$ Гс (при условии $\alpha = 1$). Очень высокая чувствительность техники РИДМР может быть продемонстрирована для пар ароматических ион-радикалов в жидкостях. Будучи генерированы со скоростью $2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, они имеют время жизни 100 нс,¹² так что средняя концентрация радикальных пар, доступная детектированию по измерению флуоресценции, составляет около 20 пар в образце, что значительно ниже предела чувствительности в современной ЭПР-спектроскопии ($\sim 10^{11}$ спинов).¹²

Спектры РИДМР могут быть также детектированы по оптическому поглощению триплетных молекул, образующихся при взаимодействии ион-радикалов в парах по триплетному каналу. Обычно эти молекулы имеют достаточное время жизни, чтобы накапливаться в измеримых количествах и отслеживаться по триплет-триплетному поглощению зондирующего света (в частности, в экспериментах по импульсному возбуждению).

Свободные носители заряда образуются при диссоциации ион-радикальных или электрон-дырочных пар в концентрациях, которые восприимчивы к микроволновой накачке пар, так что спектры РИДМР могут регистрироваться мониторингом электропроводности как в кристаллах, так и в жидкостях.² Аналогично в результате диссоциации пар нейтральных радикалов в растворах генерируются свободные радикалы. Этот процесс не зависит от спина, однако он конкурирует со спин-селективным внутривидовым взаимодействием, поэтому выход свободных радикалов, избежавших рекомбинации, должен быть чувствителен к микроволновой накачке в такой же степени, как и сама рекомбинация (но, естественно, в противофазе).

Спектры РИДМР, детектируемые счетом свободных радикалов, были продемонстрированы впервые Оказаки с сотр.¹⁶ Авторы исследовали фотовосстановление менадиона (МД, 2-метилнафтохинон) в мицеллах додецилсульфата натрия (ДДС), которое включает отрыв атома водорода от молекулы ДДС возбужденной молекулой МД в триплетном состоянии:



Добавленная водорастворимая спиновая ловушка ТНО (пердегтеродиметилнитробензол) захватывала только радикалы ДДС, так как химическая реакционная способность спиновой ловушки по отношению к семихинонному радикалу МДН пренебрежимо мала. Было показано, что выход стабильного спинового аддукта — нитроксильного радикала $\text{T(ДДС)NO}\cdot$ — измеренный с помощью метода ЭПР, понижается при микроволновой накачке (в согласии со схемой реакции). Действительно, стимулируя триплет-синглетную конверсию РП, резонансное микроволновое облучение индуцирует химическую гибель пар. В результате происходит вполне заметная утечка свободных радикалов из пары, и, следовательно, выход спинового аддукта уменьшается (рис. 8). Наибольшее падение выхода имеет место при фотоллизе в протонированных мицеллах ДДС (8%) и в дейтерированных мицеллах ($\sim 14\%$) соответственно. Магнитно-полевые зависимости химического ответа на микроволновое облучение есть фактически спектры РИДМР, детектируемые

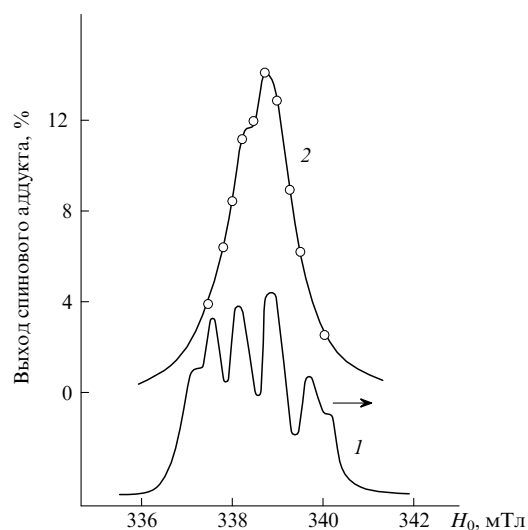


Рис. 8. Зависимость выхода спинового аддукта под действием микроволновой накачки от напряженности магнитного поля H (или РИДМР спектры) при фотоллизе менадиона в мицеллах ДДС (1) и дейтеро-ДДС (2)¹⁶

измерением числа радикалов, избежавших рекомбинации. Их сверхтонкая структура, будучи различна для обоих случаев, свидетельствует о различии в изотопном составе одного из партнеров РП, именно радикала ДДС (замена водорода дейтерием).

VI. Радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект

Эффект РИДМР как принцип резонансного химического приема микроволн неселективен в том смысле, что все РП целиком подвержены микроволновому возмущению. Если накачка селективна относительно магнитных ядер, она рождает новый радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект (РИМИЭ). Ожидается, что микроволновое облучение магнитных РП будет ускорять их спиновую конверсию и стимулировать внутривидовые реакции (обычно рекомбинацию), что должно приводить к увеличению изотопной селективности.

Идея РИМИЭ была сформулирована в 1981 г.¹⁷ и воплощена экспериментально в 1991 г.¹⁸ при фотолизе дибензилкетона в мицеллах ДДС. Фотолизирующие лазерные импульсы были синхронизованы с микроволновыми импульсами, причем их длительности были выбраны так, чтобы РП, генерированные коротким лазерным импульсом, подвергались действию микроволнового импульса в течение всего времени их жизни. Частота микроволнового излучения была выбрана так, чтобы селективно накачивать только магнитные РП ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\ ^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$), тогда как немагнитные пары ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\ ^{12}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$) оставались невозмущенными микроволнами (см. схему 1).

Известно, что изотопное обогащение (S) дибензилкетона как функция химической конверсии подчиняется уравнению

$$\ln S = (1 - \alpha) \ln(1 - f^*), \quad (7)$$

где $S = \delta/\delta_0$ (δ_0 и δ — содержание ^{13}C в исходном кетоне и его остатке после того, как химическая конверсия «магнитного» кетона $\text{PhCH}_2^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ достигнет величины f^*); α (эффективность изотопного разделения) — коэффициент одностадийного обогащения, аналогичный введенному Бернштейном¹⁹ для классического, масс-зависящего изотопного эффекта.

Экспериментально измеренное изотопное обогащение S дибензилкетона как функция $1 - f^*$ в координатах уравнения (7) изображено на рис. 9, из которого следует, что коэффициенты одностадийного обогащения различны: для фотолиза при микроволновой накачке $\alpha_{\text{mw}} = 1.25 \pm 0.01$, а для простого фотолиза без накачки $\alpha_0 = 1.21 \pm 0.01$. Действи-

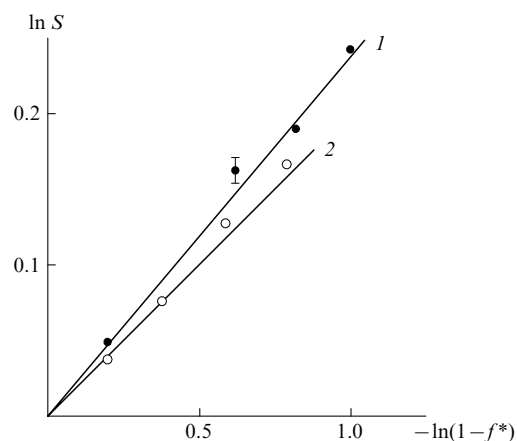


Рис. 9. Изотопное обогащение S как функция химической конверсии f^* дибензилкетона ^{13}C в координатах уравнения (7).¹⁸
1 — с микроволновой накачкой ($H_1 = 4.8$ Гс); 2 — без накачки

тельно, оказывается, что микроволновое облучение увеличивает изотопную селективность в РП и изотопное обогащение регенерированного кетона. Чистый вклад накачки в вероятность рекомбинации магнитной РП составляет около 6%. Эта величина на первый взгляд кажется небольшой, однако нужно учесть неблагоприятное экспериментальное условие: накачка производилась только для одного из двух сверхтонких переходов, а именно для того, который расположен в высоком поле, что сразу вдвое снижает эффективность накачки.

Заметим, что режим спин-локинга для немагнитных пар ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\ ^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$) был бы благоприятным для изотопного разделения, так как он предотвращает их рекомбинацию и, следовательно, увеличивает эффективность изотопной селекции. Комбинация обоих режимов — спин-локинга для немагнитных пар и стимулирующая микроволновая накачка для магнитных — была бы наиболее эффективной.

В этих экспериментах достигается идеальная селективность микроволновой накачки в том смысле, что ЭПР-переходы «магнитных» и «немагнитных» РП не перекрываются и доступны для накачки по отдельности. Радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект с частично селективной накачкой наблюдался Оказаки с сотр.²⁰ еще ранее, в 1988 г., при фотолизе менадиона в мицеллах ДДС, составленных из смеси протонированных и дейтерированных молекул сульфата в соотношении 1:1. Спектры РИДМР в этой системе детектируются по выходу ДДС радикалов (см. предыдущий раздел), которые акцентируются спиновой ловушкой и измеряются как нитрокислые радикалы. Спектры показаны на рис. 8; их перекрывание не позволяет осуществить отдельную накачку изотопных форм радикальных пар, однако даже при совместной, неселективной накачке выход протонированных и дейтерированных ДДС радикалов значительно различался.²⁰

VII. Микроволновая стимулированная поляризация ядер

Стимулированная поляризация ядер (СПЯ) есть результат микроволновой накачки ансамблей РП с избранными ориентациями ядерных спинов. Она аналогична ХПЯ, единственное отличие состоит в том, что в ХПЯ ядерно-спиновая селекция в РП через триплет-синглетную конверсию осуществляется собственными магнитными взаимодействиями между радикалами, тогда как в СПЯ селекция производится резонансным микроволновым полем. В этом случае радикальная пара опять служит селективным химическим микроволновым приемником, но индикатором приема становится ядерная поляризация в продуктах реакции. Идея СПЯ впервые была сформулирована в работе²¹. Основной вклад в теорию и экспериментальные исследования СПЯ внесли работы Сагдеева, Молина, Гришина, Багрянской и др.^{22–25}

В химической реакции, подвергнутой резонансному и, следовательно, селективному по ядерному спину микроволновому облучению, оба явления — ХПЯ и СПЯ — сосуществуют, так что экспериментально измеренный спектр ЯМР молекул продукта наследует оба вклада. Экспериментальная техника, которая позволяет разделять их, осуществляя накачку и детектирование раздельно в пространстве и времени, была разработана Гришиным с сотр.²⁶

Физика явления СПЯ может быть четко показана опять на примере триплетной РП ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\ ^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$), генерированной фотолизом ДБК (рис. 10). Спектр ЭПР пары состоит из центральной группы линий (не показана на рис. 10), которая принадлежит радикалу $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, и дублета радикала $\text{PhCH}_2^{13}\dot{\text{C}}\text{O}$ со сверхтонким расщеплением $\alpha(^{13}\text{C})$. Так как расщепление $\alpha(^{13}\text{C})$ положительно, низкочастотная линия дублета относится к ансамблю РП с ядрами ^{13}C , ориентированными по полю (α_n — спины на нижнем зеемановском

уровне), а высокопольная линия принадлежит ансамблю с ядрами ^{13}C , ориентированными против поля (β_n — спины на верхнем зеемановском уровне). Быстрая T_0 –S-конверсия, индуцированная СТВ, выравнивает населенности T_0 и S спиновых состояний. Микроволновая накачка ЭПР-переходов в первом ансамбле пар на частоте ω_a стимулирует $T_{\pm}$ – T_0 -конверсию и дополнительно населяет T_0 -уровень пар с ядерными спинами α_n , ускоряя их рекомбинацию и обеспечивая преобладающее образование молекул ДБК со спинами α_n (положительная СПЯ). Микроволновая накачка второго ансамбля РП с ядерными β_n -спинами на частоте ω_b селективно производит молекулы ДБК с β_n -спинами ядер ^{13}C (отрицательная СПЯ). В результате микроволновая накачка трансформирует спектр ЭПР радикальной пары в спектр ЯМР молекулы с поляризованными ядрами, т.е. спектр СПЯ типа A/E (поглощение в высоковольтной компоненте и эмиссия в низкопольной, см. рис. 10).

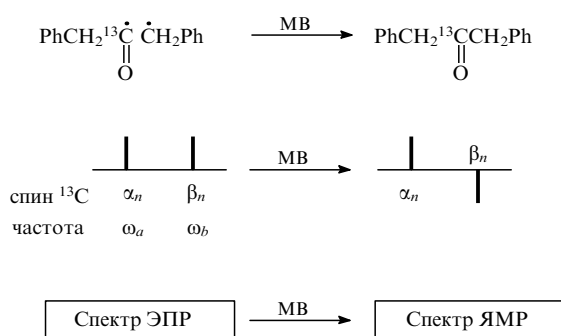
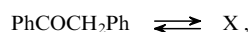


Рис. 10. Схематическая иллюстрация происхождения СПЯ. Селективная накачка ансамбля радикальных пар с α_n - и β_n -ориентациями спинов ядер ^{13}C на частотах ω_a и ω_b ускоряет их триплет-синглетную конверсию и трансформирует спектр ЭПР пары в спектр ЯМР молекулы, продукта ее рекомбинации (молекула наследует ориентации ядер своего предшественника — радикальной пары)²

Как физическое явление СПЯ является мощным методом исследования механизмов химических реакций и детектирования их радикальных интермедиатов. Убедительной иллюстрацией этого является СПЯ при фотолизе дезоксибензоина PhCOCH_2Ph в мицеллах ДДС.²² Квантовый выход фотолиза очень низок, продукты образуются в недетектируемых количествах. В спектрах ХПЯ ^{13}C при фотолизе не появляется никаких линий, за исключением единственной, принадлежащей карбонильному ядру ^{13}C исходного кетона. Она обнаруживает сильную эмиссию и свидетельствует об обратимом фотохимическом процессе, который сопровождается почти полной регенерацией исходного кетона, так что схема реакции выглядит следующим образом:



где X — неизвестный интермедиат, ответственный за ХПЯ кетона.

Тарасов и Багрянская исследовали СПЯ ^{13}C в этой системе и наблюдали интенсивные спектры СПЯ (рис. 11) как суперпозицию двух дублетов.²⁵ Первый (A/E, расщепление 120 Гс), как было показано, принадлежит ацильному радикалу Ph^{13}CO , второй (плохо разрешенный A/E дублет с меньшим расщеплением 30 Гс) был отнесен к радикалу $\text{Ph}^{13}\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Ph}$ — первичному продукту фотовосстановления возбужденного триплетного кетона молекулой ДДС (РН). Эти спектры СПЯ подтверждают идею двух конкури-

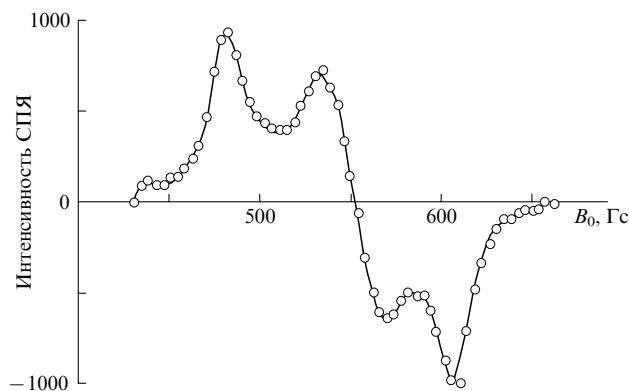


Рис. 11. Спектр СПЯ, детектированный при фотолизе дезоксибензоина в мицеллах ДДС²⁵

рующих путей фотопревращения дезоксибензоина — фотодиссоциацию и фотовосстановление — через два различных интермедиата X, которые являются радикальными парами $(\text{PhCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})^\text{T}$ и $[\text{PhC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Ph}\text{R}]^\text{T}$. Оба они активны в реакции регенерации кетона, хотя их кинетическое поведение (рис. 12) различно: рекомбинация первой пары происходит быстрее, чем диспропорционирование второй.²⁵

При стационарном детектировании СПЯ радикальные пары подвержены микроволновой накачке на протяжении всего времени их жизни. В экспериментах СПЯ с временным разрешением (ВР СПЯ) лазерный и микроволновый импульсы разделены временем запаздывания τ_d , следовательно, стимулированная поляризация ядер с временным разрешением по-новому влияет на ансамбли РП с временами жизни в избранном временном интервале, но не короче времени разрешения (~ 30 нс по данным Сагдеева, Гришина, Багрянской, Коптюга^{26–28}).

Яркой иллюстрацией применения ВР СПЯ является исследование фотолиза бензоилпероксида в CD_3OD .²⁶ Известно, что реакция включает последовательность синглетных РП, среди которых пара $(\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}_2\dot{\text{P}}\text{h})$ содержит фенильный радикал, недоступный для исследования обычной техникой ЭПР при стандартных условиях. Спектры СПЯ, записанные при $\tau_d = 0$ (рис. 13), демонстрируют противоположные знаки СПЯ для клеточного (фенилбензоат) и внеклеточного (бензол) продуктов в отличном согласии со схемой

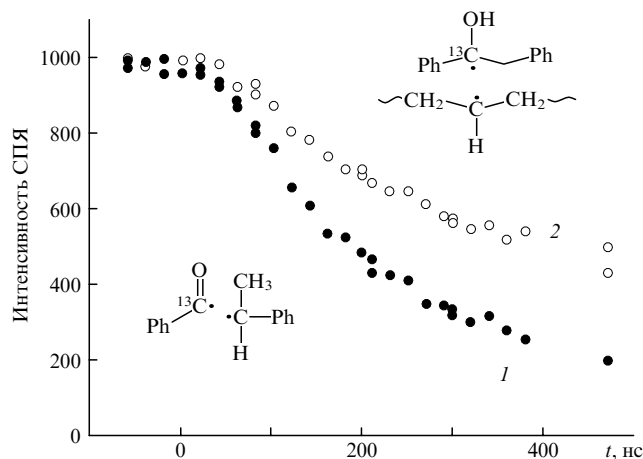


Рис. 12. Кинетическое поведение радикальных пар, генерированных фотодиссоциацией (1) и фотовосстановлением (2) дезоксибензоина в мицеллах ДДС²⁵

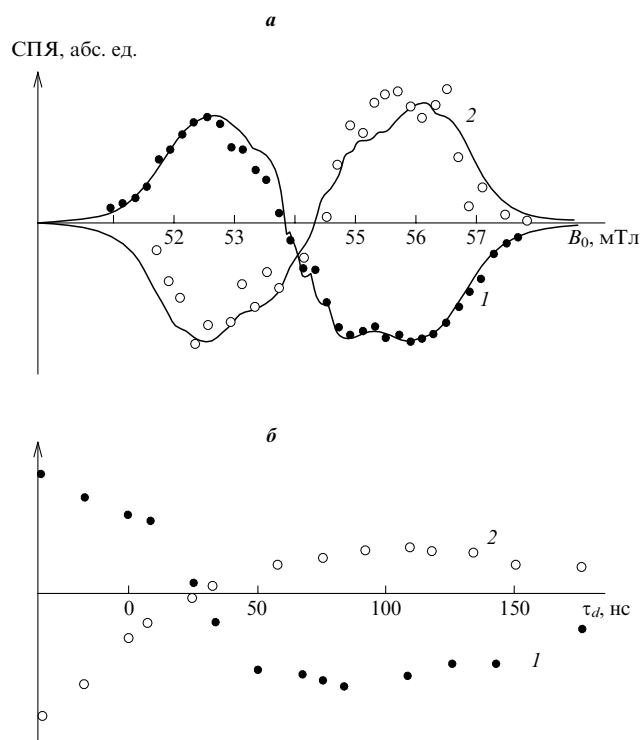


Рис. 13. Спектры ВР СПЯ фенилбензоата (1) и бензола (2), детектируемые по ЯМР ^{13}C при фотолизе пероксида бензоила (а) и их фазовая инверсия как функция τ_d (б)²⁶

реакции и с механизмом СПЯ (селекция спиновых ориентаций). Однако спектры ВР СПЯ, снятые при $\tau_d > 50$ нс, оказываются полностью инвертированными для обоих продуктов. Объяснение состоит в том, что во временном интер-

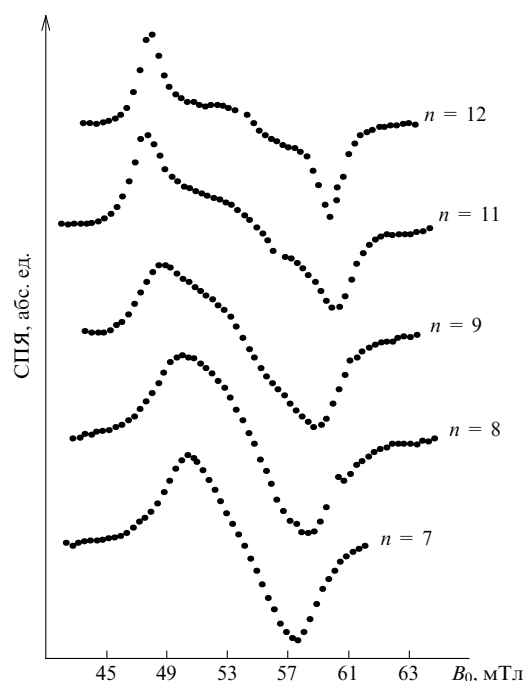


Рис. 14. Спектры СПЯ ^{13}C радикальной пары, генерированной фото-диссоциацией дезоксибензоина в мицеллах разного размера (n — число углеродных атомов в молекуле детергента)²⁵

вале 50–200 нс, в котором наблюдаются инвертированные спектры, СПЯ генерируется в диффузионных РП, таких как $(\dot{\text{P}}\text{h } \dot{\text{P}}\text{h})$ или $(\dot{\text{P}}\text{h } \dot{\text{C}}\text{D}_2\text{OD})$. Знак СПЯ в таких парах, как известно, идентичен знаку СПЯ в триплетных РП. При временах $\tau_d < 50$ нс СПЯ относится полностью к геминальным РП $(\text{PhCO}_2 \dot{\text{P}}\text{h})$ в синглетном состоянии. Инверсия знака СПЯ как функция τ_d , изображенная на рис. 13,б, ясно указывает на две временные области, соответствующие созданию СПЯ в ансамблях геминальных и диффузионных РП.

Мицелла как микрореактор с граничной поверхностью запирает РП в ограниченном объеме. Следовательно, ожидается, что межрадикальная обменная энергия в мицеллизованных РП должна быть функцией размера мицелл, так что спектры СПЯ, будучи чувствительны к J , являются в действительности зондами обменной энергии и ее величины в РП.

Надежное подтверждение этого предсказания было дано Тарасовым и др.²⁹ Авторы исследовали фотолиз метилдезоксibenzoина (содержание ^{13}C в карбонильной группе 99%) в мицеллах варьируемого размера, который регулировался числом n углеродных атомов в молекуле детергента $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4\text{Na}$. Как и ожидалось, спектры СПЯ сильно зависели от n и, следовательно, от размера мицелл (рис. 14). И уширение линий, и уменьшение дублетного расщепления являются признаками увеличения J в РП $[\text{Ph}^{13}\text{CO } \dot{\text{C}}\text{HMePh}]$ по мере того, как мицелла становится меньше. Только в мицеллах ДДС ($n = 12$) значение J пренебрежимо мало и дублетное расщепление соответствует константе СТВ в радикале $\text{PhCO } \alpha(^{13}\text{C}) = 124$ Гс. Ниже приведено дублетное расщепление, а также обменная энергия J :²⁹

n	$\alpha(^{13}\text{C})$, Гс	J , Гс
12	124	< 1
11	120	5
9	100	34
8	84	80
7	76	140

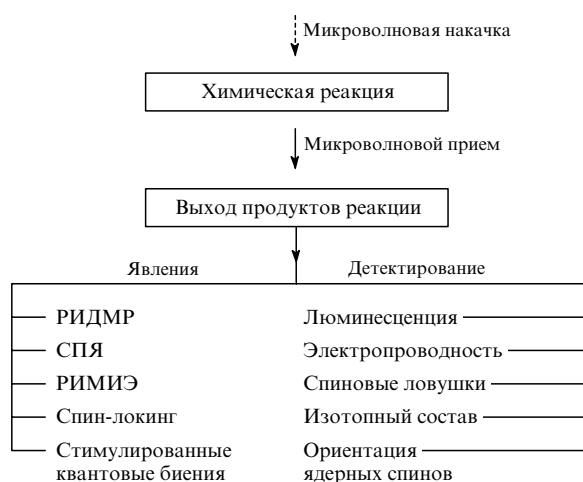
Такая информация представляется важной для конструирования поверхностей потенциальной энергии межрадикальных реакций и для более точного расчета спиновой динамики и магнитных эффектов.

Стратегия магнитного зондирования обменного потенциала (в частности, с помощью спектроскопии СПЯ) вдоль координаты реакции образования или диссоциации химической связи является важным дополнением к спектроскопии переходного состояния, основанной на оптической спектроскопии, разрешенной по времени в фемтосекундном диапазоне, и развитой Зевайлом.³⁰ Разница в том, что фемтосекундная спектроскопия зондирует переходное состояние на коротких межатомных расстояниях, где $J \gg kT$, тогда как магнитное зондирование имеет дело с обменным потенциалом на далеких расстояниях, где $J \ll kT$. С этой точки зрения микроволновое магнитное зондирование можно рассматривать как радиоспектроскопию переходного состояния по аналогии с оптической спектроскопией переходного состояния.³¹

VIII. Заключение

Магнитные взаимодействия как главное действующее лицо магнитного сценария химической реакции регулируют спиновую динамику, контролируют спиновую мультиплетность радикальных пар (и других пар носителей спина) и, следовательно, их химическую реакционную способность. Электромагнитное поле, как новый фактор, влияет на спиновую динамику и индуцирует новые явления: РИДМР, РИМИЭ, СПЯ, спин-локинг, квантовые биения (последний эффект вне рамок этой статьи). Эти имеющие важное значение эффекты второго поколения, как индикаторы химического приема электромагнитных волн, суммированы на схеме 2.

Схема 2



Автор признателен читателям статьи и надеется, что она вдохновит их использовать или развивать достижения электромагнитной спиновой химии. Особой благодарности заслуживает финансовая поддержка Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-5227).

Литература

1. K.M.Salikhov, Yu.N.Molin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984
2. A.L.Buchachenko, E.L.Frankevich. *Chemical Generation and Reception of Electromagnetic Waves*. VCH Publishers, New York, 1993
3. U.E.Steiner, T.Ulrich. *Chem. Rev.*, **89**, 51 (1989)
4. A.L.Buchachenko. *Progress in Reaction Kinetics*, **13**, 163 (1984)
5. Я.Б.Зельдович, А.Л.Бучаченко, Е.Л.Франкевич. *Успехи физ. наук*, **155**, 3 (1988)
6. A.L.Buchachenko, V.F.Tarasov. *Acc. Chem. Res.*, in press (1993)
7. I.R.Gould, N.J.Turro, M.B.Zimmt. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **20**, 1 (1984)
8. *Chemically Induced Magnetic Polarization*. (Eds A.R.Lepley, G.L.Closs). Wiley, London, 1978

9. А.Л.Бучаченко. *Химическая поляризация электронов и ядер*. Наука, Москва, 1974
10. E.L.Frankevich, A.I.Pristupa, V.I.Lesin. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 304 (1977)
11. S.I.Kubarev, S.V.Sheberstov, A.S.Shustov. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 370 (1980)
12. O.A.Anisimov, V.M.Grigoryants, V.K.Molchanov, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 265 (1979)
13. O.A.Анисимов, В.М.Григорянц, Ю.Н.Молин. *Письма в ЖЭТФ*, **30**, 589 (1979)
14. E.L.Frankevich, S.I.Kubarev. In *Triplet State ODMR Spectroscopy*. (Ed. R.H.Clarke). Wiley-Interscience, New York, 1982. P.138
15. E.L.Frankevich, A.I.Pristupa, V.I.Lesin. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 304 (1977)
16. M.Okazaki, S.Sakata, R.Konaka, T.Shida. *J. Chem. Phys.*, **86**, 6792 (1987)
17. А.Л.Бучаченко, В.Ф.Тарасов. *Журн. физ. химии*, **55**, 1921 (1981)
18. V.F.Tarasov, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Mendeleev Commun.*, 85 (1991)
19. R.Bernstein. *J. Phys. Chem.*, **56**, 893 (1952)
20. M.Okazaki, T.Sakata, T.Shida, R.Konaka, K.Toriyama. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1402 (1988)
21. R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin, K.M.Salikhov, Yu.A.Grishin, A.V.Dushkin, A.Z.Gogolev. *Bull. Magn. Res.*, **2**, 66 (1980)
22. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, T.V.Leshina, N.I.Polyakov. *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 220 (1985)
23. E.G.Badryanskaya, Yu.A.Grishin, N.A.Avdievich, R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 162 (1986)
24. R.Z.Sagdeev, E.G.Bagryanskaya. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1547 (1990)
25. E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Progr. React. Kinetics*, **18**, 63 (1993)
26. N.A.Avdievich, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 141 (1989)
27. I.V.Koptuyug, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *J. Chem. Phys.*, **145**, 375 (1990)
28. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 417 (1986)
29. V.Tarasov, N.Ghatlia, N.Avdievich, I.Shkrob, A.Buchachenko, N.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, in press (1993)
30. A.H.Zewail. *Science*, **242**, 1645 (1988)
31. A.L.Buchachenko, V.F.Tarasov, N.G.Ghatlia, N.J.Turro. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 139 (1992)

THE SECOND GENERATION OF MAGNETIC EFFECTS IN CHEMICAL REACTIONS

A.L.Buchachenko

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)938-2156*

Spin-selective chemical reactions must be also magnetically-sensitive ones. The susceptibility of the chemical reactions to magnetic interactions is the source of the two magnetic effects generations. The first generation includes magnetic field effect, magnetic isotope effect and chemically induced dynamic nuclear polarisation. All these effects are included by the static (external or internal) magnetic fields. The second generation effects are produced by external electromagnetic fields acting on the chemically reacting spin systems.

Bibliography — 31 references.

Received 8th January 1993